

Studies on Preparation, Sintering, Mechanical Properties and Thermal Stabilities of Yttria-Partially Stabilized Zirconia, Composites of Yttria-Partially Stabilized Zirconia/Alumina and Ceria-Partially Stabilized Zirconia  
(**イットリア部分安定化ジルコニア, イットリア部分安定化ジルコニア/アルミナ複合体とセリア部分安定化ジルコニアの粉末作製, 焼結, 機械的性質および熱安定性に関する研究**)

著者	津久間 孝次
号	876
発行年	1986
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11825">http://hdl.handle.net/10097/11825</a>

氏 名	津 久 間 孝 次
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和62年 1 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 49 年 3 月 大阪大学大学院理学研究科無機及物理化学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	Studies on Preparation, Sintering, Mechanical Properties and Thermal Stabilities of Yttria-Partially Stabilized Zirconia, Composites of Yttria-Partially Stabilized Zirconia/Alumina and Ceria-Partially Stabilized Zirconia (イットリア部分安定化ジルコニア, イットリア部分安定化ジルコニア/アルミナ複合体とセリア部分安定化ジルコニアの粉末作製, 焼結, 機械的性質および熱安定性に関する研究)
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 島田 昌彦      東北大学教授 岡部泰二郎 東北大学教授 四ツ柳隆夫      東北大学教授 平井 敏雄

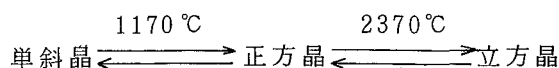
## 論 文 内 容 要 旨

近年, セラミックスの長所である高硬度, 優れた耐熱性, 耐蝕性を活かし, 短所である脆さを改善した, 高強度セラミックスを機械構造材料として適用しようとする研究開発が, その一つの目標をセラミックスエンジンの開発において, 急速に展開されている。

本論文は, 高強度, 高靱性セラミックスとして注目されている部分安定化ジルコニアに関するもので, 焼結用粉末の合成と焼結体の機械的性質の研究を中心としている。内容は焼結性に優れ, かつ高強度セラミックスが作製可能なイットリア部分安定化ジルコニア粉末を合成し, イットリア部分安定化ジルコニア, イットリア部分安定化ジルコニアとアルミナの複合体, 及びセリア部分安定化ジルコニアの焼結体について, 主として熱間静水圧プレス法を適用して, 現在, 最高の破壊強度と破壊靱性を有するジルコニアセラミックスを作製したもので, 6 章より構成されている。以下, 各章ごとに, それぞれの内容を概説する。

### 第 1 章 序 論

ジルコニアには 3 つの結晶相が存在する。



1975 年, ガービーらは,  $\text{CaO-ZrO}_2$  系において, 初めて高温相である正方晶粒子を含む焼結体を作製することに成功し, この焼結体が正方晶から単斜晶への応力誘起変態をおこすことによって,

高靱性を発現することを発見した。この転移強化メカニズムは、セラミックスの新しい強化法として脚光を浴びた。焼結体に応力が作用したとき、応力集中の生じる亀裂先端近傍に存在する正方晶粒子が単斜晶へと応力誘起変態し、変態に伴っている体積膨脹のために、亀裂の進展が抑えられるというものである。同様の現象が、以後、 $\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ 系、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系部分安定化ジルコニアでも見出された。

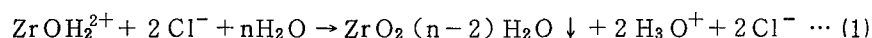
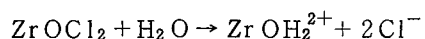
本研究は、部分安定化ジルコニアの高強度、高靱性化を目的とする。3種類のジルコニアを対象とした。

- (a) イットリア部分安定化ジルコニア (Y-PSZ)
- (b) イットリア部分安定化ジルコニアとアルミナの複合体 (Y-PSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- (c) セリア部分安定化ジルコニア (Ce-PSZ)

上記のジルコニアにおいては、低い焼結温度で粒子の微細化を実現して、初めて高温相正方晶を室温まで存在させることが可能となる。従って、焼結性の良い微粉末を用いることが前提となる。本研究の第1の目標は、Y-PSZを対象として、易焼結性微粉末の合成法を確立することである。第2の目標は得られた微粉末を用いて作製した焼結体の機械的性質を評価し、転移強化機構に関する理解を深めることによって、より高強度、高靱性なセラミックスを開発することである。第3の目標は、高靱性ジルコニアの欠点である高温における機械的性質の劣化と正方晶粒子の準安定性に起因する熱劣化を改善することである。

## 第2章 Y-PSZ 粉末の合成と焼結挙動

本研究では、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系微粉末の合成法として、ジルコニウム塩水溶液の加水分解法を採用した。 $\text{ZrOCl}_2$  ( $\text{YCl}_3$ ) 溶液を加熱し、(1)式の加水



分解反応を行なうことによって、水和ジルコニアの析出物を合成、脱水乾燥後、仮焼粉碎してイットリアの固溶したジルコニア微粉末を作製する方法である。

本法においては、粉末の焼結性を向上させる目的で、従来法に独自の操作を付加した。第一は、加水分解によって得られた水和ジルコニアのゾルにオクタノールを添加し、共沸脱水を行なった後、乾燥する操作である。一般に湿式合成法では、乾燥粉末を仮焼する工程で、強固に凝集した形骸粒子が形成される傾向があり、これが粉末の焼結性を低下させる。そこで、乾燥前のゾルにオクタノールを添加し、粒子表面を疎水性に改質した後、乾燥し、粒子間の凝集を弱め、仮焼後も強固な凝集のない粉末とすることができた。

第二は、仮焼粉末を水洗し、微量の塩素、ナトリウムを除去する操作である。粉末の焼結試験から、これら不純物は、ち密化を阻害することがわかった。そこで、水洗によって、塩素を500 ppm以下、ナトリウムを50 ppm以下まで除去することができ、焼結性のよい粉末とすることができた。

本法粉末から得られた焼結体は、曲げ強度1200 MPaを示したが、共沸脱水を施さず、形骸粒子を含む粉末とナトリウムを0.1%以上含有する粉末では、約 $\frac{1}{2}$ の強度値(600 MPa)しか得られな

かった。

### 第3章 高靱性ジルコニアの機械的性質

Y-PSZ 焼結体は、600～1000 MPa の高い曲げ強度を示すことが報告されていた。本研究では、さらに高強度化を図るために、焼結体の組織、結晶相、機械的性質について詳細な研究を行った。高強度化を達成するためには、出発原料粉末、焼結法、及び強度に及ぼす転移強化の影響について検討する必要がある。原料粉末としては、本研究で合成した焼結性のよい加水分解法粉末を採用し、焼結法としては、熱間静水圧プレス処理を適用して強度上昇を図ることを試みた。また、強度に及ぼす転移強化の影響を調べるために、 $Y_2O_3$  含量の異なった焼結体を作製し、結晶相を明らかにし、転移強化を担っている正方晶ジルコニアの量と強度の関係を追求した。得られた結果を以下に記載する。

(1) Y-PSZ 焼結体の曲げ強度は、熱間静水圧プレス処理することによって、破壊源となる大きな空孔を除去することができ、非常に大きな強度上昇をもたらした。曲げ強度は、従来報告されていた値より高く、1700 MPa に達した。

(2) Y-PSZ 焼結体に含まれる正方晶ジルコニアの量は、 $Y_2O_3$  含量によって異なり、2 モル％で 100％であるが、 $Y_2O_3$  含量の増加と共に減少し、2 モル％  $Y_2O_3$  を含む正方晶と約 7 モル％  $Y_2O_3$  を含む立方晶の混合相となることがわかった。

(3) 強度の正方晶含量依存性を検討した結果、強度は正方晶だけからなる 2 モル％  $Y_2O_3$  組成より、むしろ少量の立方晶を含有する 3 モル％組成において、極大に達することがわかった。破壊靱性は、正方晶含量の増加と共に増大し、2 モル％  $Y_2O_3$  で最高に達した。従って、強度と破壊靱性の極大値は一致しないことがわかった。

Y-PSZ よりも、さらに強高度の焼結体を開発するために、Y-PSZ と他の酸化物との複合化を試みた。他の酸化物として、ジルコニアより弾性率の高いアルミナを選定した。

本研究では、Y-PSZ とアルミナの複合粉末を合成し、主として、熱間静水圧プレス法によって焼結体を作製した。アルミナ添加効果を強度、靱性、硬度、ヤング率などの機械的性質を評価することによって検討した。

得られた結果を以下にまとめる。

(1) Y-PSZ に 10～40 wt％  $Al_2O_3$  を添加した熱間静水圧プレス処理焼結体の強度測定から、 $Al_2O_3$  添加は著しい強度上昇をもたらすことが明らかとなった。特に、20 wt％  $Al_2O_3$  添加で、2400 MPa という高強度がえられ、最強のセラミックスの作製に成功した。破壊源観察から、この強度上昇の一因は、熱間静水圧プレス処理による欠陥サイズの極小化によって達成されたものと推定された。

(2)  $Al_2O_3$  添加は、高温強度の上昇にも有効であった。特に、40 wt％  $Al_2O_3$  添加で、1000℃で 1000 MPa の高強度が得られた。高靱性ジルコニアの欠点である高温強度の顕著な低下を改善することができた。

ジルコニアの高靱性化を達成するためには、転移強化の効果を最大限に利用するという観点から、

正方晶単相からなる焼結体が望ましいと考えられる。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系では、状態図から、含量が幅広く変化し一連の正方晶単相からなる焼結体が作製できると予想され、高靱性化の研究にとって興味ある物質である。

本研究では、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系微粉末を加水分解によって合成し、焼結体を作製し、機械的性質の評価を行なった。以下に得られた結果をまとめる。

(1)  $\text{CeO}_2$ を12～16モル％含有する正方晶単相からなる焼結体を微粉末を用いることによって作製できた。

(2) 破壊靱性は $\text{CeO}_2$ 含量の減少、並びに粒径の増大と共に、増大した。特に、 $\text{CeO}_2$ 含量の少ない12モル％において、 $30\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上の高い靱性を得ることができた。このような高靱性焼結体は通常のセラミックスで見られない特異な機械的挙動を示し、破壊前に塑性変形するという降伏現象を示した。これは、大きな応力誘起変態の形成に起因すると推定された。

#### 第4章 Y-PSZ, Y-PSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及びCe-PSZの熱安定性

最近、Y-PSZを500℃以下の温度で長時間使用すると、焼結体に亀裂が発生し、著しい強度劣化が起こるという現象が示され、熱的耐久性に問題が投げられた。

本研究では、Y-PSZ, Y-PSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合体、及びCe-PSZを対象として、正方晶ジルコニアの熱劣化について検討した。目的は熱劣化に影響を及ぼす因子を把握し、熱的耐久性の改善方法を見出すことである。

以下に得られた結果についてまとめる。

(1) PSZの低温エージングによる劣化現象は、準安定正方晶ジルコニアが単斜晶に変態することに基づいており、変態は焼結体の表面から始まり、内部へと進行する。変態に伴う体積膨脹のために亀裂が発生する。

(2) Y-PSZの熱劣化は正方晶粒子の粒径、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量、及びエージング雰囲気中の $\text{H}_2\text{O}$ 分圧に依存し、粒径を小さくし、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量を増加させることによって、また、 $\text{H}_2\text{O}$ 分圧を減少させることによって抑制できた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加によっても劣化の進行を抑えることができた。

(3) Ce-PSZは熱劣化現象を示さなかった。

以上の結果から、エージングによる相変態の機構を推定した。

#### 第5章 転移強化に関する総合的考案

ここでは、第3章に記載した機械的性質に関する結果を整理して、ジルコニアセラミックスの高強度化と高靱性化を支配している因子を把握し、転移強化の概念を発展させることを目的とする。

本研究では、最高強度はY-PSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合体において、また、最高破壊靱性は、 $\text{CeO}_2$ 含量の少ないCe-PSZにおいて得られた。この結果は、正方晶ジルコニアの準安定性を考察することによって理解することが可能である。正方晶ジルコニアの準安定性は、安定化剤の量、粒径、及びマトリックスからの束縛力によって決定される。Ce-PSZでは、 $\text{CeO}_2$ 含量の少ない、粒径の大きい正方晶粒子は強い過冷却状態に置かれており、不安定である。従って、低い応力によって、容易に

変態し、また、変態する粒子数も多くなった。多数の変態粒子が形成されるため、亀裂の進展は抑制され、破壊靱性は大幅に増加することになる。

一方、マトリックスの束縛力は、体積膨張を伴う変態を抑制する働きを演じるが、弾性率に比例して増加する。弾性率の高いアルミナを含むY-PSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合体では、束縛力は高まり、正方晶粒子は安定化し、応力誘起変態しにくくなった。変態させるためにはかなりの高い応力を加える必要があり、この臨界応力の高まりによって高強度が可能になったものと考えられる。

高強度化は、変態に高い応力を必要とする正方晶ジルコニアを含む材料において、高靱性化は、変態を低い応力でおこす正方晶粒子からなる材料において達成されるという概念が導かれた。この概念は、高靱性ジルコニアでは、高強度は低靱性材料で得られ、高靱性は低強度材料で得られたという事実を説明する。

## 第 6 章 総 括

本研究において、ジルコニア微粉末の合成法を開発し、得られた粉末を用いて、極めて高強度なY-PSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系セラミックス、並びに、極めて高靱性なCe-PSZ系セラミックスを見出した。本研究を基にして、転移強化に関する理解を発展させ、高靱性ジルコニアの材料開発に関する指針を提示した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

高強度セラミックスを機械構造材料として利用しようとする研究が進む中で、高強度・高靱性セラミックスの開発が強く望まれている。本論文は、焼結性に優れた部分安定化ジルコニア粉末の合成と、熱間静水圧プレス法による焼結体の作製によってセラミックスとして最高の破壊強度と破壊靱性を持つジルコニアセラミックスの開発に成功すると共に、高強度・高靱性が発現する機構を転移強化機構により、実験的、理論的に明らかにしたもので、全編6章より成る。

第1章は序論である。

第2章では、焼結性に優れ、かつ高強度のセラミックスが作製可能なイットリアおよびセリア部分安定化ジルコニア粉末の合成法を検討し、ジルコニウム塩とイットリウム塩あるいはセリウム塩水溶液の加水分解法を採用している。本方法の特長は、従来法にオクタノール添加共沸脱水と二段水洗操作を加えて、粒子表面を疎水性に改質し微量の塩素とナトリウムを50 ppm以下に除去したことにより、その結果、焼結性に優れた粉末の作製に成功した。

第3章では、主として熱間静水圧プレス法で作製した焼結体の破壊強度と破壊靱性について検討している。イットリア部分安定化ジルコニアとアルミナ複合焼結体では、室温曲げ強度 2400MPa、セリア部分安定化ジルコニア焼結体で破壊靱性  $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  というセラミックスでは最高の破壊強度と破壊靱性を持つジルコニアセラミックスの開発に成功している。

第4章では、高強度ジルコニアセラミックスの熱安定性について検討している。正方晶ジルコニアの熱劣化機構を明らかにし、これに基づいて、焼結体の粒子径を小さくする方法と、アルミナ添加により剛性率を増大させる効果とによって熱劣化防止が可能であることを明らかにしている。

第5章では、第3章の結果を基にして、ジルコニアセラミックスの高強度化を支配している因子を検討し、転移強化の概念を発展させ、正方晶安定化剤の固溶量、粒子径とマトリックスからの束縛力の3因子で応力誘起転移を論じ、正方晶ジルコニアを含むセラミックスの転移強化機構を理論的に明らかにしている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、焼結性に優れたジルコニア粉末合成法を開発し、最高の破壊強度と破壊靱性を持つジルコニアセラミックスを作製することに成功すると共に、転移強化機構に対する重要な知見を数多く提示しており、材料化学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。